

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/002012  
20. 2. 2004

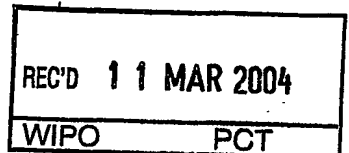
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 4 4 2 3 3  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 4 2 3 3]

出 願 人  
Applicant(s): 旭化成株式会社

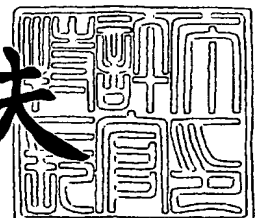


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 4 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030250

【提出日】 平成15年 2月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/11  
C07F 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大橋 寿彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 李 軍

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低屈折率層積層体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明プラスチック基板上に、水接触角が $85^{\circ}$ 以下であるハードコート層を設ける工程と、引き続き、該ハードコート層上に少なくとも鎖状のシリカを含む屈折率1.22以上1.30未満の低屈折率層を積層する工程を経て得られることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項2】 該低屈折率層の鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が、該低屈折率層中の全ケイ素原子数に対して15.0%以上であることを特徴とする請求項1に記載の積層体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2のいずれかの製造方法によって得られる積層体を含んで成る反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る積層体を用いた反射防止膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、低屈折率層を有する透明プラスチック基板積層体は反射防止膜等の光学用途部材として需要が高まっている。

光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置などを被覆して用いる反射防止膜は、単層または複数層からなるものが知られているが、単層および2層からなるものは、残存反射率が大きくなってしまいうため屈折率の異なる3層を積層したものが好ましいと考えられてきた。しかし、3層を積層させるのは、公知の真空蒸着法、ディップコーティング法等いずれの方法でも、単層に比べ工程が煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

【0003】

その後、単層であっても下記の条件を満足すれば反射率の低減が可能であるこ

とが見出され、下記条件を満足する単層膜の開発が検討されてきた。

即ち、基板の屈折率が $n_s$ 、単層膜の屈折率が $n$ の場合の反射率 $R$ が $n_s > n$ のとき、極小値として $(n_s - n)^2 / (n_s + n)^2$ をとることを利用し、この $R$ が、 $n^2 = n_s$ となるように単層膜の屈折率 $n$ を $(n_s)^{1/2}$ に近づけて反射率を低減させるものである。

#### 【0004】

具体的には、透明基板にガラス( $n_s = 1.52$ 程度)やポリメチルメタクリレート( $n_s = 1.49$ 程度)、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと称す。)( $n_s = 1.54 \sim 1.67$ 程度)、トリアセチルセルロース( $n_s = 1.49$ 程度)のような基板の屈折率 $n_s$ が $1.49 \sim 1.67$ のものをを用いると、単層膜に要求される目標屈折率 $n$ は $1.22 \sim 1.29$ となる。従って、使用する透明基板に対応して、単層膜で屈折率が $1.22 \sim 1.29$ の範囲に制御できれば単層膜でも十分な反射防止膜となりうる。

#### 【0005】

上記の単層膜の目標屈折率を達成するために下記の方法が検討されている。

無機物粒子が鎖状に連なったもの(以下、鎖状の無機物と称す。)を用いることで、単層膜中に空隙を導入し、その単層膜の屈折率を下げる方法が開示されている。鎖状の無機物をシランカップリング剤にて処理し、さらにバインダーとして光硬化性アクリレートなどを含む塗布液を用いて成膜を行い、鎖状の無機物を積層することで形成される微細な空隙を有する多孔体(例えば特許文献1参照)からなる単層膜が検討されているが、膜強度の達成のために添加されたバインダーによって空隙が充填され、低屈折率の膜が得られないといった問題がある。

#### 【0006】

また、シリカ粒子が鎖状に連なったもの(以下、鎖状のシリカと称する。)にバインダーとしてポリシロキサンを添加した塗布液を用いて得られた(例えば特許文献2, 3参照)多孔体からなる単層膜も検討されているが、鎖状のシリカが有するシラノール基とポリシロキサンの有するシラノール基との間で縮重合させて十分な膜強度を得るためには $300^\circ\text{C}$ 以上で熱処理をしなければならず、量産性や軽量化の点でガラス基板から透明プラスチック基板への変換が要求されてい

るが、現状では高い透明性、及び／又は、低い光異方性を示すなどの光学特性に優れる透明プラスチック基板はその熱変形温度が低いために、上記の高温処理を必要とする製法においては、透明プラスチック基板を用いることができない。

即ち、従来の技術では、耐熱性の低い透明プラスチック基板上に低屈折率層を有する低反射率で、かつ、十分な強度を有する積層体の提供はできていないのである。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開 2001-188104 号公報

##### 【特許文献2】

特開平 11-61043 号公報

##### 【特許文献3】

特開平 11-292568 号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

即ち、本発明の課題は耐熱性の低い透明プラスチック基板を用いて低反射率で機械的強度の高い反射防止膜を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、鎖状のシリカを少なくとも含んで成る低屈折率層を水接触角が  $85^{\circ}$  以下であるハードコート層上に積層することで、耐熱性の低い透明プラスチック基板上にも低反射率で機械的強度の高い反射防止膜を形成できることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、

(1) 透明プラスチック基板上に、水接触角が  $85^{\circ}$  以下であるハードコート層を設ける工程と、引き続き、該ハードコート層上に少なくとも鎖状のシリカを含む屈折率 1.22 以上 1.30 未満の低屈折率層を積層する工程を経て得られる

ことを特徴とする積層体の製造方法。

(2) 該低屈折率層の鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が、該低屈折率層中の全ケイ素原子数に対して15.0%以上であることを特徴とする(1)に記載の積層体の製造方法。

(3) (1) または (2) のいずれかの製造方法によって得られる積層体を含んで成る反射防止膜。

#### 【0011】

本発明について、以下に具体的に説明する。

本発明に用いる透明プラスチック基板について説明する。

本発明に用いる透明プラスチック基板は、透明なフィルムが好ましく、例えば、耐熱性200℃以下のトリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボルネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルホン系フィルムであっても構わず、耐熱性150℃以下のセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムであっても構わない。また、本発明の透明プラスチック基板として、上記のフィルムよりも厚膜のアクリルシートやポリカーボネートシートを用いることもできる。

#### 【0012】

該透明プラスチック基板の耐熱性の下限値としては、60℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは80℃以上である。60℃よりも低い場合は、本発明の低屈折率層の機械的強度が不十分となる可能性があり、また、該透明プラスチック基板の耐環境長期安定性が不十分となる可能性がある。

透明プラスチック基板がフィルムである場合、該基板の膜厚は1～500 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは30～300 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは50～200 $\mu\text{m}$ である。該基板の550nmでの光透過率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。該基板のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましい。該基板の屈

折率は、1.49～1.67であることが好ましい。

#### 【0013】

本発明は上記の透明なプラスチック基板上に、先ず、特定の水接触角を有するハードコート層を設けることを特徴とする。

本発明に用いるハードコート層は、有機系、有機-無機ハイブリッド系、無機系の硬化性のハードコート材料を用いることが好ましく、熱硬化や紫外線硬化、電子線硬化が行えるハードコート材料であることが好ましい。

代表的な材料としては、メラミン系、アクリルラジカル系、アクリルシリコン系、アルコキシシラン系が好ましく、これらのハードコート材料をマトリックスとして有機および／又は無機の微粒子を分散したもの（以下、有機・無機粒子分散系と称する）を用いることも可能である。

#### 【0014】

尚、ハードコート材料は硬化方法に応じて、光重合開始剤や熱重合開始剤、添加剤、溶剤等を含んでいることが好ましい。

上記のハードコート材料のうち、アクリルラジカル系は多官能アクリレートオリゴマー、及び／又は、多官能アクリレートモノマーを含有しているものが好ましく、多官能アクリレートモノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート等が挙げられる。

#### 【0015】

多官能アクリレートオリゴマーとしては、ノボラック型やビスフェノール型エポキシ樹脂をアクリレート変性したエポキシアクリレート、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られるウレタン化合物のアクリレート変性物であるウレタンアクリレート、ポリエステル樹脂をアクリレート変性したポリエステルアクリレート等が挙げられる。

また、アクリルシリコン系では、シリコン樹脂上にアクリル基を共有結合により結合させたものが好ましい。

また、アルコキシシラン系では、アルコキシシランを加水分解重縮合させるこ

とにより得られたシラノール基を有する縮合体を含んでいるものが好ましい。塗布後の熱硬化等により、シラノール基がシロキサン結合に変換されて硬化膜が得られる。

#### 【0016】

更に、上記の有機・無機粒子分散系に用いる有機粒子、無機粒子は具体的には、無機粒子の例には、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子が含まれる。有機粒子の例には、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドおよびポリフッ化エチレンが含まれる。これらの粒子の平均粒子径は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。そして、有機粒子、無機粒子は各々複数種を混合して用いても構わず、有機粒子と無機粒子を混合して用いて構わない。

#### 【0017】

尚、本発明に用いることができる有機粒子、無機粒子はマトリックスとして用いられるハードコート材料と化学結合していてもしていなくてもかまわない。

本発明の有機・無機粒子分散系のハードコート材料は、上記の粒子がハードコート材中に分散することでハードコート層の硬度を高くし、硬化収縮を抑える機能がある。

尚、無機粒子分散系の具体例としては、無機微粒子を分散させたアクリルラジカル系、無機微粒子を分散させた有機高分子系、無機微粒子を分散させたオルガノアルコキシシラン系等が挙げられ、アクリル系樹脂にシリカや酸化チタン、アルミナ等を分散させたものが好ましい。また、シリカ粒子の表面にアクリロイル基を修飾した微粒子を用いることも好ましい。

#### 【0018】

以上、本発明に用いることができるハードコート材料について説明したが、本発明に用いることができるハードコート材料は、市販されているものを用いるこ



とが可能であり具体的には、信越化学工業株式会社製UV硬化型シリコンハードコート剤X-12シリーズ、GE東芝シリコン株式会社製UV硬化型シリコンハードコート剤UVHCシリーズや熱硬化型シリコンハードコート剤SHCシリーズ、株式会社日本ダクロシャムロック製熱硬化性シリコンハードコート剤ソルガードNPシリーズ、日本化薬株式会社製UV硬化型ハードコート剤KAYANOVA FOPシリーズが好ましい。

#### 【0019】

ハードコート層には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加してもよい。

ハードコート層の厚さは、1～15  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

ハードコート層の強度は、JISK5400に従う鉛筆硬度試験で、1H以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがさらに好ましい。尚、強度の上限は8Hである。

#### 【0020】

本発明のハードコート層は、上記のハードコート材料に必要な応じて水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類の溶媒、好ましくはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールといった溶媒を用いて塗布溶液として透明プラ

スチック基板上への塗布成膜・硬化することによって製造することが可能である。

#### 【0021】

塗布成膜方法は特に制限はなく、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の公知の塗布法を用いて実施することができる。これらのうち、透明プラスチック基板がフィルムの場合、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の方法が好ましく用いられる。

#### 【0022】

塗布して得られた膜は、80～150℃で加熱して硬化させることにより、及び／又は、光や電子線を用いて硬化させることにより、ハードコート層とすることができる。

本発明のハードコート層の表面は特定の水接触角であることが重要である。即ち、水接触角が85°以下、好ましくは80°以下、より好ましくは75°以下である。水接触角が85°よりも高いとその上に積層する低屈折率層の強度が不十分となる。下限は特に限定されないが、10°以下に下げるとは、表面処理が煩雑になる等の点で好ましくない。

#### 【0023】

従って、本発明ではハードコート層の水接触角が85°を超える場合には、ハードコート層の表面の水接触角を85°以下に制御するためにハードコート層用塗布組成物に金属酸化物粒子等を添加するか、或いは、ハードコート層成膜後にその表面の改質処理を行って、接触角を下げる必要がある。上記の表面改質処理方法としては、200nmより短波長の紫外線を照射できるdeep-UV照射やエキシマランプ照射、又は、プラズマ処理、電子線照射等の方法、又は、シランカップリング剤等を含有するプライマー処理の方法等が好ましい。

以上の製造方法により透明プラスチック基板の上に、水接触角が85°以下で

ある表面を有するハードコート層を設けることが可能となる。

#### 【0024】

次に、上記のハードコート層上に更に低屈折率層を積層する方法について説明する。

本発明に用いる低屈折率層は屈折率 1.22 以上 1.30 未満であって、かつ、鎖状のシリカを含有することを特徴とする。

鎖状のシリカとは、シリカ微粒子がシロキサン結合等の化学結合により連続して鎖状となったものを言い、直線状に伸びた形状であっても、二次元的、もしくは三次元的に湾曲した形状であっても構わない。

#### 【0025】

上記の鎖状のシリカは、1～30 nm の平均粒子径を有する、好ましくは 3～25 nm の平均粒子径を有するシリカ微粒子が、2 個以上連なり、20～250 nm、好ましくは 30～200 nm の平均長さを有するまで連続したものである。ここで平均粒子径とは、通常窒素吸着法（BET 法）により測定された比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）から、平均粒子径（単位：nm）＝（2720／比表面積）の式によって与えられた値である。平均長さとは、動的光散乱法による測定値である。

#### 【0026】

鎖状のシリカの平均粒子径が 1 nm 未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。平均粒子径が 30 nm を超えると、膜表面の算術平均粗さ（Ra）が 50 nm より大きくなり、ヘイズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなったりして、視認性が低下するので好ましくない。

#### 【0027】

また平均長さが 20 nm 未満では、隣接する鎖状のシリカ同士の空隙の体積が小さくなり、したがって空隙の総体積が小さくなって膜としての屈折率の値を小さくすることができなくなるので好ましくない。平均長さが 250 nm を超えると、膜表面の算術平均粗さ（Ra）が 50 nm より大きくなり、ヘイズが発生し

やすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなったりして、視認性が低下するので好ましくない。

#### 【0028】

上記鎖状のシリカの例としては、例えば日産化学工業株式会社製の「スノーテックス-OUP」、「スノーテックス-UP」、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノーテックスPS-S」、「スノーテックスPS-SO」が挙げられる。これらの鎖状のシリカは、三次元的に湾曲した形状を有する。

本発明の低屈折率層は、上記鎖状のシリカ以外のシリカが含まれていてもかまわない。鎖状のシリカ以外のシリカには非粒子状のシリカ、粒子状のシリカを挙げることができる。

#### 【0029】

本発明の低屈折率層に含有される鎖状のシリカは、鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が低屈折率層中に含まれる全ケイ素原子数に対して15.0%以上であることが好ましく、15.0%~99.9%であることがより好ましく、さらに好ましくは25.0%~99.5%、もっとも好ましくは50.0%~99.0%である。該鎖状のシリカを構成するケイ素原子数が15.0%よりも小さい場合は、低屈折率層の屈折率が1.30以上となって好ましくない。

#### 【0030】

次にハードコート層上への本発明の低屈折率層の成膜方法について説明する。

本発明の低屈折率層は、鎖状のシリカを分散媒に分散した低屈折率層用塗布組成物を塗布成膜・硬化することで得ることができるが、低屈折率層の強度を向上させるために加水分解基含有シラン化合物を低屈折率層用塗布組成物に含有させてもかまわない。尚、上記の加水分解基含有シラン化合物は最終的に加水分解・脱水縮合重合してシリカとなるために低屈折率層の強度が向上すると考えられる。尚、加水分解基含有シラン化合物から得られるシリカは、非粒子状、粒状の形態を有する。

#### 【0031】

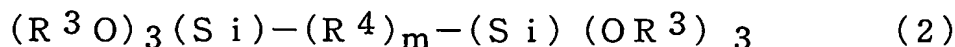
以下に低屈折率層用塗布組成物中に加水分解基含有シラン化合物を含有する場

合の低屈折率層の製造方法について説明する。

加水分解基含有シラン化合物として用いられるのは下記一般式 (1) で表されるアルコキシシラン類、下記一般式 (2) で表されるアルコキシシラン類、



(式中、 $R^1$  は水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン基、(メタ) アクリロイル基、エポキシ基を表し、 $R^2$  は炭素数 1 から 6 のアルキル基を表す。また、 $n$  は 0 ~ 3 の整数である)



(式中、 $R^3$  は炭素数 1 から 6 のアルキル基を表し、 $R^4$  は炭素数 1 から 6 のアルキレン基またはフェニレン基を表す。また、 $m$  は 0 または 1 である)、

さらに、アセトキシシラン類、ハロゲノシラン類、オキシム基を有するシラン類、シラザン類が好ましく、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ ( $n$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $i$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $n$ -ブトキシ) シラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビス (トリメトキシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタン、ビス (トリフェノキシシリル) メタン、ビス (トリメトキシシリル) エタン、ビス (トリエトキシシリル) エタン、ビス (トリフェノキシシリル) エタン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (トリエトキシシリル) プロパン、1, 3-ビス (トリフェノキシシリル) プロパン、1, 4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メ

ルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラキス（トリフルオロアセトキシ）シラン、トリアセトキシシラン、トリス（トリクロロアセトキシ）シラン、トリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、メチルトリフルオロシラン、テトラキス（メチルエチルケトキシム）シラン、トリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、ビス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルビス（メチルエチルケトキシム）シラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルシラン等が挙げられる。

#### 【0032】

また、市販のコルコート株式会社製のエチルシリケート28、エチルシリケート40、メチルシリケート39、メチルシリケート51、N-プロピルシリケート、N-ブチルシリケート等を用いることも好ましい。

これらの加水分解基含有シラン化合物は、低屈折率用塗布組成物製造の段階、あるいは塗布成膜時に加水分解反応により加水分解基の一部または全部がシラノール基に変換されていてもかまわない。よって、上記の加水分解基含有シラン化合物の一部または全部の代わりに、シラノール基を含有するシラン化合物を用いても良い。このようなシラン化合物としては、次のようなものが挙げられる。

#### 【0033】

シラノール基を含有するものとして、ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルラダーシロキサン、シラノール末端ポリフェニルラダーシロキサン、オクタヒドロキシオクタシルセスキオキサン等のシラン化合物が挙げられる。また、水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩を酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ等のシラン化合物が挙げられる。

#### 【0034】

加水分解反応は、上記の加水分解基含有シラン化合物を酸性触媒の存在下で加水分解することによって成されることが好ましく、酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。また、加水分解に必要な水は加水分解基に対して0.5モル以上用いることが好ましい。

本発明の低屈折率用塗布組成物に用いることができる上記の加水分解基含有シラン化合物は、予め一部または全部を加水分解したものと鎖状のシリカを分散媒中で混合して低屈折率層用塗布組成物としても良いし、加水分解基含有シラン化合物と鎖状のシリカを混合した後、一部または全部を加水分解して低屈折率層用塗布組成物としても良い。

尚、本発明の低屈折率用塗布組成物に用いることが可能な分散媒は、実質的に鎖状のシリカが安定に分散したゾルとなっていれば、特に限定されない。

#### 【0035】

具体的には、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類の他、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-

ージメチルアセトアミド、N，Nージエチルアセトアミド、Nーメチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ（nープロピル）エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1，4ージオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル（nーブチル）ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、nーブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

#### 【0036】

より好ましい溶媒は、炭素数1～6の一価アルコール類またはエチレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコールエーテル類である。

これらの溶媒は、本発明の目的を損なわない限り混合したり、他の任意の溶媒あるいは添加物を混合したりして用いても良い。

尚、該低屈折率層用塗布組成物において、鎖状のシリカの濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、より好ましくは0.1～5重量%の範囲にあることが、成膜性の点で好適である。濃度が上記範囲を下回ると厚膜化が困難となる。一方、上記範囲を上回ると、塗布液粘度が高くなりすぎて、成膜の作業性が低下する傾向がある。

#### 【0037】

該塗布組成物は、市販の鎖状シリカゾルと上記分散媒とを混合し、通常の攪拌方法で攪拌して得られたものを用いても良い。

上記の製造条件に基づき調製した低屈折率用塗布組成物をハードコート層上に



塗布する方法は、上記のハードコート層の塗布成膜方法と同様に、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の公知の塗布法を用いて実施することができる。これらのうち、透明プラスチック基板がフィルムの場合、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター等の方法が好ましく用いられる。

#### 【0038】

塗布されて得られた塗布膜はその後透明プラスチック基板の熱変形温度より低い温度で加熱処理して加水分解された後シラノール基をシロキサン結合に変換し、硬化させる。硬化を行う温度は、上記透明プラスチック基板の耐熱性に依存して変更することができるが、60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。60℃未満では多孔質、且つ、密着性の良い膜が得られず、また、150℃を超えると基材が変形する危険性がある。

#### 【0039】

硬化時間は、1時間以内、好ましくは10分以内、より好ましくは5分以内である。

以上の処理によって低屈折率層を形成することができる。上記の製造条件で得ることができる低屈折率層の屈折率は1.30より低く、1.22以上1.29未満、さらには1.22以上1.28未満とすることも可能である。1.30以上と大きい場合は反射率の抑制が不十分となり、また、1.22よりも小さいと、再度、反射率の抑制が不十分となったり、空隙率が高くなりすぎて、強度が不十分となったりする。

#### 【0040】

低屈折率層の膜厚は、特に制限されるものではないが、例えば一層の反射防止膜用の場合、50～1,000 nmの範囲内、好ましくは50～500 nmの範囲内、より好ましくは60～200 nmの範囲内である。膜厚が50 nm未満と

なると、反射防止効果が低下する場合があるためであり、一方、膜厚が1,000 nmを超えると、光の位相のずれが乱雑になり干渉による反射防止効果が低下する場合があるためである。

以上の方法によって低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る本発明の積層体を得ることができる。本発明の積層体はヘイズ値においても優れており、2.0%以下、製造条件によっては1.0%以下、さらに0.8%以下の値を提供できる。

#### 【0041】

上記の方法によって得られる低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る積層体は、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズ等のメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステム等の自動車分野；窓ガラス等の住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシート等の農芸分野；太陽電池、光電池、レーザー等のエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイ、電解放出型ディスプレイ、有機／無機ELディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、光ファイバー、光ディスク等の電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計等の家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器等の業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機等の娯楽分野などにおいて、映り込みの防止及び／又は光透過性の向上を必要としている用途に用いることができる。

#### 【0042】

以上本発明の低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る積層体の形成方法について記したが、本発明の低屈折率層は、単層膜で屈折率1.30より低い値を達成できるため、本発明の積層体の反射率は0.3%以下を達成することが可能となった。

本発明の積層体が低屈折率層に鎖状のシリカを用いることで低反射率を達成できる根拠は定かではないが、鎖状のシリカを用いることにより、膜中で、隣接する鎖状のシリカ同士の間には間隙（間隔）が形成されるからと推定される。この間

隙は、鎖状のシリカを構成するシリカ微粒子のみで膜を形成した場合の間隙と比較して、はるかに大きな間隙の総体積を有する。さらに透明プラスチック基板の上に特定の水接触角を有するハードコート層を設け、その上に低屈折率層を積層することで透明プラスチック基板の耐熱性温度内での加熱処理でも十分な強度を得ることができるため、従来不可能であった耐熱性の低い透明プラスチック基板を用いた低反射率でかつ十分な強度の積層体の製造が可能となった。

#### 【0043】

##### 【発明の実施の形態】

本発明を実施例、比較例を用いて更に具体的に説明する。

入射角  $12^\circ$  での絶対反射率は（株）島津製作所製分光光度計 MPC-2200 を用いて測定した。ヘイズは日本電色工業株式会社製濁度計（曇り度計）NDH2000 を用いて、JISK7361-1 に規定される方法にて測定した。水接触角は協和界面科学株式会社製 FACE 自動固体表面エネルギー解析装置 CA-V E 型を用いて測定した。鉛筆硬度は、JISS6006 が規定する試験用鉛筆を用いて、JISK5400 に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、1 kg 荷重における鉛筆硬度を評価した。

#### 【0044】

##### 【実施例 1】

透明プラスチック基板として  $188\mu\text{m}$  の両面に易接着処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名：コスモシャイン A4300）を用い（耐熱温度は約  $150^\circ\text{C}$ 、屈折率は 1.55）、この PET フィルムの片面に、市販のハードコート剤（日本化薬株式会社製、商品名：KAYANOVA FOP-1100）をスピンコーターよりコーティングした後、熱風循環乾燥機にて、 $120^\circ\text{C}$ 、1 分間加熱処理を行い、センエンジニアリング株式会社製フォト・サーフェイス・プロセッサ PL16-110（ $250\text{nm}$  波長の紫外線の照度： $13\text{mW}/\text{cm}^2$ ）にて 360 秒間照射して硬化させ、厚み  $8\mu\text{m}$  のハードコート層を形成した。上記の PET フィルムに、このハードコート層を形成した片面の水接触角は  $47^\circ$  で、鉛筆硬度は 2H であった。

平均直径が約  $15\text{nm}$  で平均長さが約  $170\text{nm}$  の鎖状シリカゾル（商品名：ス

ノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15重量%) 4 gと、エタノール36 gを室温で混合し、シリカ固形分濃度1.5重量%の鎖状のシリカのエタノール分散液を得た。次いで、テトラエトキシシラン0.2 gを攪拌下に室温で滴下、さらに1.64重量%硝酸水溶液0.1 gを攪拌下に室温で滴下後、室温で1時間攪拌して、低屈折率層用塗布液を得た。

#### 【0045】

次に、この塗布液をスピコート法により、上記のハードコート層を形成した透明プラスチック基板上に室温にてコートを行い、続いて熱風循環乾燥機にて、120℃、2分間の乾燥を行って、多孔質シリカ薄膜を有する低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る積層体を得た。上記の低屈折率層用塗布液はこのハードコート層の上に全面塗布することができ、ハジキはなかった。

#### 【0046】

上記積層体の入射角12°での絶対反射率は、積層体の裏面（ハードコート層及び低屈折率層をコートしていない面）の一部をサンドペーパーで粗し、黒色インクを塗った上で測定を行った。550 nmにて最小反射率を示し、薄膜コートのない場合に3.5%であったものが、0.10%に抑制された。低屈折率層の屈折率は低屈折率層の分光反射率曲線の形状から計算で求め、 $n=1.26$ であった。ヘイズは、0.5%と良好であった。鉛筆硬度は2Hと良好であった。

#### 【0047】

#### 【実施例2】

実施例1において、鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスOUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15重量%）を、平均直径が約15 nmで平均長さが約120 nmの鎖状シリカゾル（商品名：スノーテックスPS-SO、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度15重量%）に換えた以外は同様に実施した。

得られた低屈折率層塗布液は、ハードコート層の上に全面塗布することができ、ハジキはなかった。550 nmにて最小反射率を示し、最小反射率は0.10%、鉛筆硬度は2Hであった。低屈折率層の屈折率は $n=1.26$ であった。へ

イズは 0.6% と良好であった。

#### 【0048】

##### 【実施例 3】

実施例 1 において、市販のハードコート剤（日本化薬株式会社製、商品名：KAYANOVA FOP-1100）を GE 東芝シリコン株式会社製ハードコート剤（商品名：UVHC1101）に置き換え、成膜後の熱風循環乾燥機による 120℃、1 分間の加熱処理を行わず、照射時間 180 秒の紫外線照射処理を行った以外は同様に実施した。得られたハードコート層の膜厚は 5  $\mu\text{m}$ 、水接触角は 38° であった。上記低屈折率層塗布液はこのハードコート層の上に全面塗布することができ、ハジキはなかった。550 nm にて最小反射率を示し、最小反射率は 0.10%、鉛筆硬度は 2H であった。低屈折率層の屈折率は  $n = 1.27$  であった。ヘイズは 0.8% と良好であった。

#### 【0049】

##### 【実施例 4】

実施例 1 において、市販のハードコート剤（日本化薬株式会社製、商品名：KAYANOVA FOP-1100）を GE 東芝シリコン株式会社製ハードコート剤（商品名：UVHC1101）に置き換え、成膜後の熱風循環乾燥機による 120℃、1 分間の加熱処理を行わず、株式会社東芝製蛍光ランプ GL-20（250 nm 波長の紫外線の照度：4 mW/cm<sup>2</sup>）を用いて 360 秒間照射して硬化させた以外は同様に実施した。ハードコート層の水接触角は 73° であった。上記低屈折率層用塗布液はこのハードコート層の上に全面塗布することができ、ハジキはなかった。本発明の反射防止膜は 550 nm にて最小反射率を示し、最小反射率は 0.20%、鉛筆硬度は 2H と良好であった。低屈折率層の屈折率は  $n = 1.28$  であった。ヘイズは 0.8% と良好であった。

#### 【0050】

##### 【比較例 1】

実施例 1 において、株式会社東芝製蛍光ランプ GL-20（250 nm 波長の紫外線の照度：4 mW/cm<sup>2</sup>）を用いて 360 秒間照射した以外は同様に実施した。得られたハードコート層の水接触角は 91° で、上記低屈折率層用塗布液

はこのハードコート層の上には全面塗布できなかった。

【0051】

【比較例2】

実施例1において、市販のハードコート剤（日本化薬株式会社製、商品名：KAYANOVA FOP-1100）を株式会社日本ダクロシャムロック製ハードコート剤（商品名：NP720）に置き換え、成膜後に熱風循環乾燥機にて、120℃、120分間加熱硬化させた以外は同様に実施した。得られたハードコート層の膜厚は4  $\mu$ m、水接触角は88°で、上記低屈折率用塗布液はこのハードコート層の上には全面塗布できなかった。

【0052】

【発明の効果】

本発明の低屈折率層とハードコート層と透明プラスチック基板から成る積層体によれば、高強度で低反射率の積層体を提供することができるので反射防止膜用途として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度で低反射率の積層体の提供

【解決手段】 透明プラスチック基板上に、水接触角が $85^{\circ}$ 以下であるハードコート層を設ける工程と、引き続き、該ハードコート層上に少なくとも鎖状のシリカを含む屈折率1.22以上1.30未満の低屈折率層を積層する工程を経て得られることを特徴とする積層体の製造方法。

【選択図】 選択図なし

特願 2003-044233

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社